

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-507734

(43) 公表日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int.Cl.⁴

C 3 0 B 29/36

C 2 3 C 16/42

識別記号

F I

C 3 0 B 29/36

C 2 3 C 16/42

A

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平8-520112
(86) (22) 出願日 平成7年(1995)12月13日
(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997)6月24日
(86) 国際出願番号 P C T / D E 9 5 / 0 1 7 8 7
(87) 国際公開番号 W O 9 6 / 2 0 2 9 8
(87) 国際公開日 平成8年(1996)7月4日
(31) 優先権主張番号 P 4 4 4 6 8 6 6 . 0
(32) 優先日 1994年12月27日
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)
(31) 優先権主張番号 1 9 5 0 4 6 6 9 . 2
(32) 優先日 1995年2月13日
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 シーメンス アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国 デー-80333 ミュン
ヘン ウイツテルスバツヒアーブラツツ
2
(72) 発明者 シュタイン、ルネ
ドイツ連邦共和国 デー-91341 レツテ
ンバツハ ワルトシュトラーセ 7アー
(72) 発明者 ルツプ、ローラント
ドイツ連邦共和国 デー-91207 ラウフ
アム ワツサートウルム 35
(74) 代理人 弁理士 富村 潔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化シリコン単結晶の製造方法

(57) 【要約】

CVDプロセス又は昇華プロセスにおいて、S i C単結晶のドーピングにその分子中で少なくとも1個のホウ素原子が少なくとも1個の炭素原子に化学的に結合されている有機ホウ素化合物を使用する。有利な有機ホウ素化合物はトリアルキルホウ素である。

【特許請求の範囲】

1. 化学的気相析出 (CVD) 法により基板上にホウ素 (B) でドーブされた単結晶炭化シリコンを製造する方法において、

a) シリコン (Si) と炭素 (C) を供給するための少なくとも1種類の作用ガス、並びに

b) ホウ素を供給するための、その分子中で少なくとも1個の炭素原子が少なくとも1個のホウ素原子と化学的に結合されている少なくとも1種類の有機ホウ素化合物

を使用し、また

c) 基板における成長温度を少なくとも1000℃に調整する

ホウ素 (B) でドーブされた単結晶炭化シリコンの製造方法。

2. シリコン (Si) を供給するための作用ガスとして炭素を含まない少なくとも1種類のシリコン化合物と、炭素 (C) を供給するための作用ガスとしてシリコンを含まない少なくとも1種類の炭素化合物を使用する請求項1記載の方法。

3. 少なくとも1種類の作用ガスに炭素 (C) を過剰に調整する請求項1又は2記載の方法。

4. 基板における有機ホウ素化合物の分圧を約 10^{-3} Pa ~ 約 1 Pa に調整する請求項1乃至3の1つに記載の方法。

5. a) 固体の形の炭化シリコンを少なくとも部分的に昇華し、

b) 単結晶炭化シリコンを気相中で昇華された炭化シリコンから生成し、また

c) その分子中で少なくとも1個の炭素原子が少なくとも1個のホウ素原子に化学的に結合されている少なくとも1種類の有機ホウ素化合物をホウ素の供給に使用する

ホウ素 (B) でドーブされた単結晶炭化シリコンの製造方法。

6. 単結晶炭化シリコンを種結晶上に成長させる請求項5記載の方法。

7. 有機ホウ素化合物の分子が少なくとも1個の非分枝又は分枝鎖状の炭化水素基を含んでいる請求項1乃至6の1つに記載の方法。

8. 有機ホウ素化合物の分子が少なくとも1個の環状炭化水素基を含んでいる請

求項1乃至7の1つに記載の方法。

9. 有機ホウ素化合物の分子がそれぞれ少なくとも1個のハロゲン原子を含んでいる請求項1乃至8の1つに記載の方法。

10. 有機ホウ素化合物の分子がそれぞれ少なくとも1個の炭素原子と化学的に結合されている少なくとも2個のホウ素原子を含んでいる請求項1乃至9の1つに記載の方法。

11. 少なくとも1種類のキャリアガスが有機ホウ素化合物により運ばれ、この有機ホウ素化合物で富化されたキャリアガスを生成中の単結晶炭化シリコンに供給する請求項1乃至10の1つに記載の方法。

12. キャリアガスとして水素を使用する請求項11記載の方法。

13. キャリアガスとして少なくとも1種類の希ガスを使用する請求項11記載の方法。

14. キャリアガスとして水素及び少なくとも1種類の希ガスから成るガス混合物を使用する請求項11記載の方法。

15. 単結晶炭化シリコン中のホウ素のドーパント濃度を有機ホウ素化合物によるキャリアガスの流量率を調整することにより調整する請求項11乃至14の1

つに記載の方法。

16. 単結晶炭化シリコン中のホウ素のドーパント濃度を有機ホウ素化合物の温度を調整することにより制御する請求項1乃至15の1つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

炭化シリコン単結晶の製造方法

本発明は、ホウ素（B）でドーブされた単結晶炭化シリコンの製造方法に関する。

ホウ素はアルミニウムと共に単結晶SiC半導体物質のpドーピングに最も重要なドーパントである。

「アプライド・フュジックス・レタース」第42巻第5号（1983年3月1日）第460～462頁から、3Cポリ型（ β -SiC）単結晶炭化シリコン（SiC）から成るホウ素でドーブされた層を化学気相析出（化学蒸着＝CVD）により単結晶シリコン基板上に1400℃の温度で製造する方法が公知である。この公知方法ではキャリアガスとしての水素、シリコン（Si）を供給するための作用ガスとしてのキャリアガスH₂中の0.04%のモル量のシラン（SiH₄）、及び炭素（C）を供給するための作用ガスとしてのH₂中0.02%のモル量のプロパン（C₃H₈）が使用される。ドーピングにはキャリアガス及び2種類の作用ガスから成るガス混合物にドーピングガスとしてH₂中100ppmのジボラン（B₂H₆）が添加される。析出された β -SiC層は $5.6 \cdot 10^{14} \sim 1.6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の正孔（p導電形）キャリア濃度を有する。

「ジャーナル・オブ・デイ・エレクトロケミカル・ソサイエティ」第133巻第11号（1986年11月）第2350～2357頁から公知の別の方法では、ホウ素でドーブされた β -SiC層はCVDエピタキシーにより1360℃の温度でシラン（SiH₄）及びエテン（C₂H₄）を作用ガスとして、水素（H₂）をキャリアガスとして、またジボラン（B₂H₆）をドーピングガスとして製造される。この公知方法で製造されるSiC層の場合、SiC層に入れられるホウ素のごく少量（0.2%）が電気的に活性であるに過ぎない。従ってp導電形の高いキャリア濃度を達成するにはSiC中のホウ素の原子濃度を高く選択しなければならない、そのため成長するSiC層の表面品質は著しく劣化する。

米国特許第4923716号明細書からは、ドーピングガスとしてジボランを使用してホウ素ドーブされた β -SiCを製造するため別のCVDプロセスが公

知である。

更に気相（主として Si 、 Si_2C 、 SiC_2 ）中の昇華された SiC から成る SiC 塊状結晶（バルク結晶）を（ Leley 法では）タンク壁上に又は（改良 Leley 法では）種結晶上に成長させて単結晶 SiC を製造する昇華プロセスが公知である。

更に水素を含むホウ素ドーブされた非晶質のシリコン-炭素化合物 $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ を基板上に析出するプラズマで支援された CVD プロセスが公知である。 $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 層にホウ素をドーブするには、水素ガス及びシラン含有作用ガスに不飽和炭化水素基又はトリメチルホウ素又はトリエチルホウ素を有する有幾ホウ素化合物を添加する。基板における析出温度は 150°C から最高で 300°C の間である。ホウ素ドーピングを介して $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 層の光学的バンド間隔が調整される。このような $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 層は非晶質シリコンをベースとする p-i-n 太陽電池の p 層として使用される。この公知の $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 層中のシリコンの分量は明らかに炭素の分量よりも多い（欧州特許出願第0573033号又は日本国特許要約集 C-711 （1990年7月19日）第14巻第192号又は「フィジカ B 」第170号（1991年）第574～576頁、又は「ジャーナル・オブ・ノンクリスタリン・ソリッド」第137+138号（1991年）第701～704頁、又は「マテリアル・リサーチ・ソサエティ・シンポジウム・プロシーディングス」第118巻（1988年）第557～559頁、又は「フィロソフィカル・マガジン B 」1991年第64巻第1号第101～111頁参照）。これらの公知方法では単結晶 SiC 層を製造することはできない。

本発明の課題は、炭化シリコン結晶格子に組込まれたホウ素原子が高い活性度を示すようなホウ素でドーブされた単結晶炭化シリコンの製造方法を提供することにある。

この課題は本発明によれば請求項1の特徴又は請求項5の特徴により解決される。

請求項1によるホウ素で p ドーブされている単結晶 SiC を製造する CVD プ

プロセスにおいては、シリコン (Si) 及び炭素 (C) を供給するために少なくとも1種類の作用ガスが、またドーピングのために少なくとも1種類の有機ホウ素化合物が使用される。少なくとも1種類の有機ホウ素化合物の分子は化学的に少なくとも1個の炭素原子と結合している少なくとも1個のホウ素原子をそれぞれ含んでいる。このCVDプロセスで基板上に成長させられる単結晶SiC層のホウ素原子は公知の方法でホウ素ドーパされたSiC層の場合よりも明らかに多く電気的に活性化されている。従って正孔 (p 導電形) のキャリア濃度とSiC層の結晶格子中のホウ素原子の化学的原子濃度との割合は相応して高く、ほぼ1になることもある。

請求項5による昇華プロセスにおいては、固体の炭化シリコン (SiC) は少なくとも一部は昇華され、気相中の昇華された炭化シリコンから単結晶SiCが生成される。晶出されるSiC単結晶のドーピングには少なくとも1種類の有機ホウ素化合物が使用される。少なくとも1種類の有機ホウ素化合物の分子は化学的に少なくとも1個の炭素原子と結合されている少なくとも1個のホウ素原子をそれぞれ含んでいる。

ホウ素原子 (B 原子) は不純物原子としてシリコン (Si) 格子点、炭素 (C) 格子点又は中間格子点上でSiC結晶格子に組込み可能である。Si格子点上のホウ素原子は電気的に活性であり、SiCの4Hポリ型で約250 meV ~ 300 meV 及び6Hポリ型で約300 meV ~ 約350 meV のアクセプターエネルギー準位を形成する。しかしこのアクセプタ準位は比較的深いため、室温ではSiC結晶中のホウ素原子の最高でも約1%が熱的にイオン化されるに過ぎない。C格子点上のホウ素原子の電気的活性は完全には解明されていない。恐らくC格子点上のホウ素は深いエネルギー準位を形成すると思われるが、その伝導度 (ドナー又はアクセプタ) への寄与はまだ検出されていない。それに対してSiC結晶中の中間格子点上のホウ素原子は概して電気的に活性ではないことを前提とすることができる。

本発明は、有機ホウ素化合物をドーパントとして使用する場合、ホウ素が既に気相中でホウ素化合物の分子中で隣接する少なくとも1個のC原子に化学的結合状態にあるという認識に基づく。従ってホウ素原子のSiC結晶格子中のSi格

子点上への組込みは明らかに促進される。しかしSi格子点に組込まれたホウ素原子はまさに既に記載した不純物エネルギー準位を有し、アクセプタ準位としてp導電性に寄与する。それにより本発明方法によりSiC結晶層に組込まれたホウ素不純物の高度の活性度が解明される。

本発明方法により特に例えば4H又は6Hポリ型の有利には約 10^{15} cm^{-3} ～約 $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のpキャリア濃度を有する α -SiCを製造することができる。

本方法の有利な実施態様はそれぞれ請求項1及び請求項5の従属請求項から明らかである。

一実施態様では、分子が少なくとも1個の分枝又は非分枝鎖状の(脂肪族)炭化水素基、例えばその炭素原子の少なくとも一部の間に二重及び/又は三重結合を有するアルキル基又は不飽和炭化水素基を有する有機ホウ素化合物が使用される。

別の実施態様では有機ホウ素化合物は例えばシクロアルキル基又は芳香族炭化水素基のような少なくとも1個の環状の炭化水素基を含んでいる。

特に有利な実施態様では有機ホウ素化合物の分子中で一般に四面体型結合で少なくとも1個のホウ素原子が3個の炭素原子により囲まれている。このようなドーピング物質の例にはトリメチルホウ素、トリエチルホウ素、トリプロピルホウ素、トリブチルホウ素又はトリベンチルホウ素のような全ての異性体のトリアルキルホウ素又はトリフェニルホウ素のような芳香族化合物もある。このホウ素原子の結合はこの実施態様では既に気相中において後のSiC結晶中のSi格子点上の結合に相当する。ホウ素原子のSi格子点への組込みはこうして著しく促進される。

有機ホウ素化合物の炭化水素基中の水素原子も少なくとも部分的に、特にハロゲン原子により置換可能である。

最後に複数個のホウ素原子をその分子中に含んでいる有機ホウ素化合物、特に2個又は3個のホウ素原子が互いに化学的に結合されている二量体又は三量体のホウ素化合物も使用することができる。各ホウ素原子は少なくとも1個の隣接する炭素原子と結合されていると有利である。

有機ホウ素化合物はキャリアガスにより生成中の単結晶SiCに移されると有利である。例えば既に指摘したトリエチルホウ素、トリプロピルホウ素及びトリブチルホウ素のような液状ホウ素化合物の場合にはいわゆるバブリング (Bubbling) 法を使用することができる。バブリング法では液状ホウ素化合物はタンク (クライオスタット) に充填され、キャリアガスは液体により運ばれ、その際ホウ素で富化される。ホウ素で富化されたキャリアガスは成長中のSiC単結晶に対しホウ素を供給するのに使用される。場合によっては有機ホウ素化合物で富化されたこのキャリアガス中のホウ素濃度は別のキャリアガスで希釈することにより更に薄めてもよい。キャリアガスとしては水素 (H_2) を使用すると有利である。しかし例えばアルゴン (Ar) のような希ガス又は希ガスと水素とから成る混合物もキャリアガスとして使用することができる。

液状ホウ素化合物の蒸気圧は有利には所定の値に温度を調整することにより調整される。典型的には液状ホウ素化合物の温度は約 $-50^{\circ}C$ ~約 $+30^{\circ}C$ の間に選択される。液状有機化合物の蒸気圧を介して成長中のSiC単結晶のホウ素のドーパント濃度を調整することができる。

液状有機ホウ素化合物によるバブリング法でのキャリアガスの流量率を介してもSiC単結晶中のホウ素のドーパント濃度を調整することができる。バブリングカーキャリアガスに対する典型的な流量率は約 $1 \sim 100 \text{ ml/分}$ である。このキャリアガスの流量率は例えば質量流量制御器により極めて精確に調整することができる。

ガス状有機ホウ素化合物の場合このホウ素化合物はそのままか又はキャリアガスで希釈して成長中のSiC単結晶に移される。

CVDプロセス用の作用ガス (“前駆物質”、プロセスガス) としては基本的に気相のSi及びCを供給するのに適した全てのガスを使用することができる。有利な一実施態様では、作用ガス混合物は少なくともシリコンは含んでいるが炭素は含んでいない例えばシラン又はジシランのような作用ガスから成る作用ガス混合物、及び少なくとも炭素は含んでいるがシリコンは含んでいない例えばメタン、プロパン又はアセチレン (エチン) のような炭化水素ガスから成る作用ガス混合物が使用される。それにより気相の炭素とシリコンとの割合C/Siは種々

に調整することができる。この実施態様における有利な作用ガスは気相のシリコン (Si) を供給するシラン (SiH_4) 及び炭素 (C) を供給するプロパン (C_3H_8) である。しかし例えば1, 3-ジメチル-3-メチルシラメチレン-ジシラシクロブタン又はメチルシランのようなシリコン含有並びに炭素含有作用ガスも使用することができる。

特に有利な実施態様では作用ガス中の炭素は過剰に調整される。その際 C/Si の割合は1以上であり、特に約10以下、有利には約4である。作用ガス混合物中の過剰な炭素により Si 格子点上の空孔濃度が高められる。ホウ素原子の Si 格子点への組込みはこうして付加的に助成される。

一般にCVDプロセスでは作用ガス又は作用ガス混合物はキャリアガスで希釈され、典型的には約1:35~1:100の割合に希釈される。少なくとも1種類の作用ガス用のキャリアガスとして水素 (H_2) を使用すると有利である。シランと水素の割合は特別な実施態様では約 $2 \cdot 10^{-5}$ ~ 約 $5 \cdot 10^{-5}$ に調整されてもよい。しかし例えばアルゴンのような希ガス又は水素と希ガスから成る混合物をキャリアガスとして使用することもできる。

作用ガス、有機ホウ素化合物及びキャリアガスから成る混合物はCVDプロセスでは1つの容器に入れられるか又はそこに集められると有利である。容器内には少なくとも1つの基板が配置される。基板の結晶化面にガス混合物から気相からの化学析出によりホウ素ドーパされた SiC 層が成長させられる。この基板には SiC を気相から化学析出するのに適した全ての材料が使用され、例えばシリコン又はサファイア及び有利には4H又は6Hのような所定のポリ型の SiC が使用される。

CVDプロセス用の基板の結晶化面における成長温度は一般に1000℃~2200℃の間に、特に4H又は6Hポリ型の $\alpha\text{-SiC}$ の製造には一般に1500℃~2200℃、有利には1500℃~1700℃に調整される。

ガス中の有機ホウ素化合物の分量は 10^{-8} ~ 10^{-6} であると有利である。容器内のガスの全圧は一般に約100Pa~約 $2 \cdot 10^6$ Pa、好適には約 $2 \cdot 10^4$ Pa~約 10^5 Paに調整されると有利である。作用ガスとしてのシランの場合有機ホウ素化合物とシランの割合は約 10^{-6} ~ 約 10^{-3} であると有利である。

本発明によるCVDプロセスでホウ素ドーブされた単結晶SiCエピタキシャル層を製造することができ、そのホウ素原子濃度は主として容器内の基板における有機ホウ素化合物のガス分圧に（直線的に）比例し、有機ホウ素化合物の分圧が 10^{-3} Pa（ 10^{-8} パール）である場合の約 10^{16} cm⁻³から有機ホウ素化合物の分圧が約1 Pa（ 10^{-5} パール）の場合の約 10^{20} cm⁻³まで上昇する。従ってホウ素原子濃度は広範囲にわたって精確に調整することができる。

昇華プロセスの場合気相中の昇華SiC、有機ホウ素化合物及び場合によってはキャリアガスから成る混合物は耐熱性の材料から成るサセプタ内に運ばれるか又はそこに集められると有利である。サセプタ内でSiC単結晶はホウ素ドーピングにより結晶化される。昇華プロセスの有利な実施態様ではホウ素ドーブされたSiC単結晶はサセプタ内に配置された種結晶の結晶化面に成長させられる。種結晶には気相を介してのSiC（有利には所定の4H又は6H又は3Cのようなポリ型のSiC）の析出に適した全ての材料を使用することができる。種結晶はサセプタ内に配置されると有利である。種結晶の結晶化面の成長温度は昇華プロセスでは一般に1800℃～2500℃、有利には2100℃～2300℃である。この昇華プロセスで基本的にあらゆるポリ型のSiCを製造することができる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE 95/01787

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6 C30B25/02 C30B23/02 C23C16/32 C23C14/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 6 C30B C23C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 912 064 (KONG HUA-SHUANG ET AL) 27 March 1990 see figure 1; example 4 ---	1-16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 243 (E-768), 7 June 1989 & JP,A,01 045115 (MEIDENSHA ELECTRIC MFG CO LTD), 17 February 1989, see abstract ---	1-16
A	EP,A,0 554 047 (NISSHIN STEEL CO LTD) 4 August 1993 see page 4, line 40 - line 44; figure 1 -----	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
26 April 1996		10.05.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5818 Patenklaan 2 NL - 2280 HT Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Ekhuft, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/DE 95/01787

Patent documents cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4912064	27-03-90	CA-A- 1317857 US-A- 5011549	18-05-93 30-04-91
EP-A-0554047	04-08-93	JP-A- 5208900 AU-B- 653286 AU-B- 3202793 DE-D- 69300877 DE-T- 69300877 US-A- 5288326	20-08-93 22-09-94 29-07-93 11-01-96 25-04-96 22-02-94

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, PT, SE), DE, FI, JP, KR, R
U, US